

PAT-NO: JP02000095559A
DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 2000095559 A
TITLE: COMPOSITE GLASS CERAMIC AND ITS PRODUCTION
PUBN-DATE: April 4, 2000

INVENTOR-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
GOTO, NAOYUKI	N/A
ITO, KAZUHIRO	N/A

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
OHARA INC	N/A

APPL-NO: JP10266140

APPL-DATE: September 21, 1998

INT-CL (IPC): C04B035/14

ABSTRACT:

PROBLEM TO BE SOLVED: To produce composite glass ceramics each capable of adjusting its coefft. of thermal expansion and heat conductivity in a wide numerical value range, capable of selecting a particularly low coefft. of thermal expansion and a high heat conductivity, excellent in thermal shock resistance, having a low specific gravity, belonging electrically to the category of a semiconductor or an insulator, having high mechanical strength and usable as various industrial materials over a wide range.

SOLUTION: The composite glass ceramics contain 40-95 wt.% glass ceramics having a compsn. contg., by weight, 50-62% SiO₂, 5-10% P₂O₅ (0.08≤P₂/SiO₂≤0.20), 22-26% Al₂O₃, 3-5% Li₂O, 0.6-2% MgO 0.5-2% ZnO,

0.3-4% CaO, 0.5-4% BaO, 1-4% TiO₂, 1-4% ZrO₂ and 0-2% As₂O₃ and
contg. a
β-quartz solid soln. as a crystal phase and 5-60 wt.% carbide-
contg.
filler.

COPYRIGHT: (C) 2000, JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-95559

(P2000-95559A)

(43) 公開日 平成12年4月4日 (2000.4.4)

(51) Int.Cl.⁷

識別記号

F I

キーワード (参考)

C 0 4 B 35/14

C 0 4 B 35/14

4 G 0 3 0

審査請求 未請求 請求項の数9 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願平10-266140

(22) 出願日 平成10年9月21日 (1998.9.21)

(71) 出願人 000128784

株式会社オハラ

神奈川県相模原市小山1丁目15番30号

(72) 発明者 後藤 直雪

神奈川県相模原市小山1丁目15番30号 株式会社オハラ内

(72) 発明者 伊藤 和弘

神奈川県相模原市小山1丁目15番30号 株式会社オハラ内

(74) 代理人 100070747

弁理士 坂本 徹 (外1名)

Fターム (参考) 4G030 AA02 AA07 AA08 AA12 AA17

AA32 AA36 AA37 AA41 AA45

AA47 BA01 GA11 GA27

(54) 【発明の名称】 複合ガラスセラミックスおよびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 広い数値範囲で熱膨張係数および熱伝導率を調整可能であり、特に低い熱膨張係数および高い熱伝導率を選択することができ、耐熱衝撃性に優れ、比重が小さく、電氣的に半導体ないし絶縁体の範疇に属し、機械的強度が高く、各種工業用材料として広範囲な用途に使用できる複合ガラスセラミックスおよびその製造方法を提供することにある。

【解決手段】 重量%で、SiO₂ 50~62%、P₂O₅ 5~10%、ただし、重量比でP₂O₅/SiO₂ 0.08~0.20、Al₂O₃ 22~26%、Li₂O 3~5%、MgO 0.6~2%、ZnO 0.5~2%、CaO 0.3~4%、BaO 0.5~4%、TiO₂ 1~4%、ZrO₂ 1~4%、As₂O₃ 0~2%を含有する組成を有し、結晶相としてβ-石英固溶体を含有するガラスセラミックス40~95重量%と、炭化物を含有するフィラー5~60重量%とを含有することを特徴とする。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 重量%で、 SiO_2 50~62%、 P_2O_5 5~10%、ただし、重量比で $\text{P}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$ 0.08~0.20、 Al_2O_3 22~26%、 Li_2O 3~5%、 MgO 0.6~2%、 ZnO 0.5~2%、 CaO

【請求項2】 前記炭化物が SiC および TiC の中から選ばれた1種または2種であることを特徴とする請求項1に記載の複合ガラスセラミックス。

【請求項3】 前記ガラスセラミックスと前記フィラーとの総重量、100重量%に対して、 Y_2O_3 、 Al_2O_3 、 ZrO_2 および MgO の中から選ばれた少なくとも1種の焼結助剤を重量%で、0~3%含有することを特徴とする請求項1または2に記載の複合ガラスセラミックス。

【請求項4】 50℃~600℃の温度範囲における熱膨張係数(α)が $3\sim 50\times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ であることを特徴とする請求項1~3のいずれかに記載の複合ガラスセラミックス。

【請求項5】 重量%で、 SiO_2 50~62%、 P_2O_5 5~10%、ただし、重量比で $\text{P}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$ 0.08~0.20、 Al_2O_3 22~26%、 Li_2O 3~5%、 MgO 0.6~2%、 ZnO 0.5~2%、 CaO

【請求項6】 前記母材粉末および前記フィラーの総重量、100重量%に対して、 Y_2O_3 、 Al_2O_3 、 ZrO_2 および MgO の中から選ばれた少なくとも1種の焼結助剤を重量%で、0~3%添加、混合し、得られた混合物を焼結熱処理することを特徴とする請求項5に記載の複合ガラスセラミックスの製造方法。

【請求項7】 前記母材粉末中における粒径が $5\mu\text{m}$ 以下の微粉末の含有量が20体積%未満であることを特徴とする請求項5または6に記載の複合ガラスセラミックスの製造方法。

【請求項8】 前記母材粉末の平均粒径が $50\mu\text{m}$ 以下、その最大粒径が $200\mu\text{m}$ 以下であり、前記フィラーの平均径が前記母材粉末の平均粒径より小さいことを特徴とする請求項5~7のいずれかに記載の複合ガラスセラミックスの製造方法。

【請求項9】 前記焼結熱処理温度まで $100^\circ\text{C}/\text{hr}$ 以上の昇温速度で昇温した後、焼結熱処理することを特徴とする請求項5~8のいずれかに記載の複合ガラスセラミックスの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、各種基板材等の電子産業用材料、各種高温構造部材、セッター、熱応力緩和材や各種セラミックス容器等として安定的に使用することができ、各種工業用材料として広範囲な用途に使用

する。

【0002】

【従来の技術】従来、各種基板材等の電子産業用材料、各種高温構造部材や各種セラミックス容器等にガラスセラミックスおよびセラミックスが使用されているが、セラミックスは、熱伝導率および機械的強度は高いが、一般に熱膨張係数(α)の値が大きいという、その値を選択できる範囲が狭く、比重が大きく軽量化が困難であり、高硬度であるため加工性が悪く、さらに製造コストが高いという問題がある。

【0003】例えば、各種基板材として用いられているアルミナは、熱伝導率は比較的高いが、熱膨張係数が $7.8\times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ であり、LSI素子の基板であるシリコン単結晶ウエハーの熱膨張係数、 $3.5\times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ と大きく異なる。LSI素子の高集積化、高速化が進むにつれて、LSI素子を直接基板上にフリップチップ・はんだ接合(ベア・チップ実装)する方式が多用されるようになってきているが、この方式の場合、上述した熱膨張係数の大きな差があると、はんだ接合部に応力が発生し、接合信頼性を低下させる問題を生じる。そのため、アルミナに替わる基板材として窒化アルミニウム(AlN)等の窒化物や炭化珪素(SiC)等の炭化物の焼結体が期待されているが、窒化アルミニウムの熱膨張係数は $4.5\sim 5.0\times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ であり、炭化珪素の熱膨張係数は $4.1\sim 4.5\times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ であって、アルミナと比較すればシリコン単結晶に近いが、同じ熱膨張係数は実現できず、また、これらの焼結体は高純度であるため、各種用途に応じて熱膨張係数を広範囲で変化させることができない。また、 SiC 製の各種基板材の多くは電気抵抗率が約 $10^5\Omega\text{cm}$ 前後と半導体の範疇にあり、電気絶縁性に乏しい。また、窒化物の焼結体は、高温では、アルゴン、窒素などの非酸化性雰囲気中での使用に限定される。さらに、炭化物や窒化物は難焼結性であり、焼結体を得るにあたり、焼結前に冷間等圧プレス(CIP)や熱間等圧プレス(HIP)による成形を必要とし、さらに、焼結の際には高い焼結温度や雰囲気調整を必要とするため、製造コストが非常に高くなるという問題もある。

【0004】例えば、特開平9-286667号公報には、 Ar ガス雰囲気中において 2100°C の高温で焼成する炭化珪素質焼結体の製造方法が開示されている。また、特開平1-242469号公報には、CIPにより成形した成形体を窒素ガス雰囲気中で、 1700°C で焼結する窒化アルミニウム焼結体の製造方法が開示されている。この方法では焼結温度を下げるために、平均粒径 $10\sim 100\text{nm}$ の超微粉末を添加しているが、このような超微粉末は高価であり、やはり製造コストが高くなる。また、特開平9-268069号公報には、窒化ケイ素を主体とする焼結体からなる高熱伝導性材料およびその製造方法が開示されているが、この焼結体の成分の

大半は Si_3N_4 で占められており、熱膨張係数は $2.3 \sim 3.2 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ と比較的低いものの、熱膨張係数を選択し得る範囲は狭い。さらに、焼成に二工程を要し焼成工程が複雑な上、特に第二焼成工程では、窒素中で 2000°C 以上の高温による焼成を必要としている。

【0005】一方、ガラスセラミックスは、セラミックスに比べ、低い熱膨張係数を有するものがあり、比重も小さく軽量化が可能であるが、機械的強度がセラミックスと比較して小さいため、ノートパソコンなどモバイル用の基板材として使用する場合、外部からの衝撃による破損が懸念される。さらに熱伝導率が著しく小さいため、LSI素子などから発生する熱を十分逃がすことができないという問題がある。

【0006】以上の理由から、セラミックスとガラスセラミックスの中間の性質をもち、かつ、広い数値範囲の熱膨張係数を選択することができる複合ガラスセラミックスが求められている。セラミックスだけの複合材では、正の熱膨張係数を有する物質と負の熱膨張係数を有する物質の複合化を試みた場合、結晶相間の熱膨張係数の差が大きいため熱変化が生じた場合、粒界から破損する可能性があるが、ガラスセラミックスをマトリックスとするガラスセラミックス複合材は、十分なガラスセラミック中のガラス相が一種のクッション材の役割を果たし、結晶相間の破損を防止でき、正と負の熱膨張係数を有する物質の複合化に好適である。低熱膨張係数を有する結晶相としては、 β -スボジュメン固溶体、コーディエライト、 β -サイアロン、 β -石英固溶体などが挙げられる。これらの結晶相のうち β -スボジュメン固溶体、コーディエライトおよび β -サイアロンは、熱膨張係数がそれぞれ、 $10 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ 、 $18 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ および $25 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ であり、正の熱膨張係数を有するのに対し、 β -石英固溶体は、負の熱膨張係数を有し、低い熱膨張係数を有する複合ガラスセラミックスを実現するには理想的な結晶相である。

【0007】ところが、 β -石英固溶体は 800°C を超える高温で長時間保つと、 β -スボジュメン固溶体に不可逆的に相転移するため、結晶相として β -石英固溶体を含有する複合ガラスセラミックスの焼結温度は、通常 800°C 以下に限定される。しかし、複合ガラスセラミックスの焼結温度と使用温度の上限はほぼ等しいため、そのような低温度、例えば約 800°C で焼結した複合ガラスセラミックスの使用温度の上限は約 800°C であり、温度マージンをとると、せいぜい 600°C 以下でしか使用できない。そこで使用温度の上限を高くするためには、 β 石英固溶体から β -スボジュメン固溶体への転移温度を高温側へシフトさせるか、あるいは相転移変化をなくす必要があり、 800°C 以上の高温域で焼結しても主たる結晶相として β -石英固溶体が析出する複合ガラスセラミックスが提案されている。

【0008】例えば、特開昭63-297278号公報

は、 SiC とガラスセラミックスとの複合化を実現しているが、同号公報の実施例にみられるように、固化条件が 1000°C では、基本マトリックス相が β -クォーツ(β -石英)であるが、 1300°C では、基本マトリックス相が β -スボドゥメン(β -スボジュメン)に変化してしまい、熱膨張係数が大きくなる。そのうえ、同号公報の実施例の合成物は、窒素ガス雰囲気中でホットプレスして製造されており、製造コストが非常に高い。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、上述した従来技術の問題点を解決するため、広い数値範囲で熱膨張係数および熱伝導率を調整可能であり、特に低い熱膨張係数および高い熱伝導率を選択することができ、耐熱衝撃性に優れ、比重が小さく、電氣的に半導体ないし絶縁体の範疇に属し、機械的強度が高く、各種基板材等の電子産業用材料、各種高温構造部材、セッター、熱応力緩和材や各種セラミックス容器として安定的に使用することができ、各種工業用材料として広範囲な用途に使用できる複合ガラスセラミックスおよびその製造方法を提供することにある。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、前記目的を達成するため鋭意研究を重ねた結果、 TiO_2 および ZrO_2 を結晶核形成剤とする特定組成範囲の SiO_2 - P_2O_5 - Al_2O_3 - Li_2O 系の組成を有するアモルファス状態の原ガラス粉末および/または上記組成を有し、結晶相として β -石英固溶体を含有するガラスセラミックス粉末からなる母材粉末と炭化物を含有するフィラーとの混合物は、意外にも、 $1350 \sim 1500^\circ\text{C}$ の高温で焼結熱処理しても、 β -石英固溶体から β -スボジュメン固溶体への相転移が生じず、結晶相として β -石英固溶体を含有するガラスセラミックスと SiC や TiC のような難焼結性の炭化物を含有するフィラーとを複合化した複合ガラスセラミックスが得られることを見出し本発明をなすに至った。

【0011】すなわち、前記目的を達成するための請求項1に記載の複合ガラスセラミックスは、重量%で、 SiO_2 50~62%、 P_2O_5 5~10%、ただし、重量比で $\text{P}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$ 0.08~0.20、 Al_2O_3 22~26%、 Li_2O

【0012】また、請求項2に記載の複合ガラスセラミックスは、請求項1に記載の複合ガラスセラミックスにおいて、前記炭化物が SiC および TiC の中から選ばれた1種または2種であることを特徴とする。

【0013】また、請求項3に記載の複合ガラスセラミックスは、請求項1または2に記載の複合ガラスセラミックスにおいて、前記ガラスセラミックスと前記フィラーとの総重量、100重量%に対して、 Y_2O_3 、 Al_2O_3 、 ZrO_2 および MgO の中から選ばれた、少なくとも1種の焼結助剤を重量%で、0~3%含有するこ

とを特徴とする。

【0014】また、請求項4に記載の複合ガラスセラミックスは、請求項1～3のいずれかに記載の複合ガラスセラミックスにおいて、50℃～600℃の温度範囲における熱膨張係数(α)が $3\sim 50\times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ であることを特徴とする。

【0015】また、請求項5に記載の複合ガラスセラミックスの製造方法は、重量%で、 SiO_2 50～62%、 P_2O_5 5～10%、ただし、重量比で $\text{P}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$ 0.08～0.20、 Al_2O_3 22～26%、 Li_2O 3～5%、 MgO

【0016】また、請求項6に記載の複合ガラスセラミックスの製造方法は、請求項5に記載の複合ガラスセラミックスの製造方法において、前記母材粉末および前記フィラーの総重量、100重量%に対して、 Y_2O_3 、 Al_2O_3 、 ZrO_2 および MgO の中から選ばれた少なくとも1種の焼結助剤を重量%で、0～3%添加、混合し、得られた混合物を焼結熱処理することを特徴とする。

【0017】また、請求項7に記載の複合ガラスセラミックスの製造方法は、請求項5または6に記載の複合ガラスセラミックスの製造方法において、前記母材粉末中における粒径が $5\mu\text{m}$ 以下の微粉末の含有量が20体積%未満であることを特徴とする。

【0018】また、請求項8に記載の複合ガラスセラミックスの製造方法は、請求項5～7のいずれかに記載の複合ガラスセラミックスの製造方法において、前記母材粉末の平均粒径が $50\mu\text{m}$ 以下、その最大粒径が $200\mu\text{m}$ 以下であり、前記フィラーの平均径が前記母材粉末の平均粒径より小さいことを特徴とする。なお、本発明における平均粒径は、光回折・散乱法により測定した平均粒径(重量基準)である。

【0019】また、請求項9に記載の複合ガラスセラミックスの製造方法は、請求項5～8のいずれかに記載の複合ガラスセラミックスの製造方法において、前記焼結熱処理温度まで100℃/h以上の昇温速度で昇温した後、焼結熱処理することを特徴とする。

【0020】

【発明の実施の形態】本発明の複合ガラスセラミックスのマトリックスを形成するガラスセラミックスは、結晶相として β -石英固溶体を含むが、ここで、上記 β -石英固溶体は、 β -石英およびこれに極似の構造を有する β -ユークリプタイト($[\text{Li}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$ (ただし Li_2O の一部は MgO および ZnO と置換可能)]の総称である。また、本発明の複合ガラスセラミックスのマトリックス中には、上記結晶相の他にフィラーの結晶相およびフィラーと、原ガラス粉末および/またはガラスセラミックス粉末との反応により生成する結晶相が析出していること、さらに、フィラーがエネルギー散逸源として複合化されているため、本発明

の複合ガラスセラミックスは、ガラスセラミックス単体と比べて機械的強度および耐熱衝撃性が優れており、以下のような諸物性を有している。

【0021】

熱膨張係数(α)； $3\sim 50\times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ 、
ヤング率；100GPa以上、
曲げ強度；150MPa以上、
熱伝導率；1～15W/mK、
比重；3.2以下、
電気抵抗率； $10^0\sim 10^{15}\Omega\text{cm}$ 。

【0022】また、本発明の複合ガラスセラミックスは、900～1100℃に加熱した状態から水中へキャストしても、クラックや破損が生じることがなく、耐熱衝撃性が優れており、また、ガラスセラミックスの組成、フィラーの種類とその含有量、焼結熱処理温度および昇温速度を適宜選択して、複合ガラスセラミックスのマトリックス中に析出する結晶相の種類や析出量を制御することにより、広範な用途に応じて、上記諸物性、すなわち、熱膨張係数、熱伝導率、ヤング率、曲げ強度、比重および電気抵抗率を変化させることができる。また、従来の複合ガラスセラミックスは、白色もしくは白色に近い色のものが多く、レーザー加工に用いるレーザー光をほとんど吸収しないため、レーザー加工する場合、上記諸物性に悪影響を及ぼすおそれのある遷移金属等の着色成分を添加する必要があるが、本発明の複合ガラスセラミックスは、灰色ないし黒色であり、レーザー光をよく吸収するという特性も有している。

【0023】次に、本発明の複合ガラスセラミックスのマトリックスを形成するガラスセラミックスおよびその母材粉末である原ガラス粉末および/またはガラスセラミックス粉末の組成を上記した範囲に限定した理由を述べる。 SiO_2 成分は、 β -石英固溶体結晶の構成要素となる重要な成分であるが、その量が50%未満の場合には、得られるガラスセラミックスの結晶粒径が粗大化し、緻密な複合ガラスセラミックスを得難くなる。また、62%を超えると原ガラスの溶融澄清が困難になる。 SiO_2 成分の量の好ましい範囲は50～60%であり、特に好ましい範囲は53～57%である。

【0024】 P_2O_5 成分は SiO_2 成分と共存させることにより原ガラスの溶融性を向上させ、原ガラスの澄清を容易にする効果を有するが、その量が5%未満の場合には上記効果が得られず、また10%を超えるとガラスセラミックスの結晶粒径が粗大化し、緻密な複合ガラスセラミックスを得難くなる。 P_2O_5 成分の量の好ましい範囲は6～10%であり、特に好ましい範囲は7～9%である。さらに上記効果を著しく向上させるために、後述の $\text{Li}_2\text{O}+\text{MgO}+\text{ZnO}$ および $\text{CaO}+\text{BaO}$ 成分との共存下において、 SiO_2 成分に対する P_2O_5 成分の重量比を0.08～0.20の範囲内とするのが良く、特に好ましい範囲は0.13～0.17

である。

【0025】 Al_2O_3 成分は、 β -石英固溶体結晶の構成要素となる重要な成分であるが、その量が22%未満では原ガラスの溶融が困難になるとともに、原ガラスの耐失透性が悪化する。また、26%を超えると、やはり、原ガラスの溶融が困難となり、かつ、耐失透性が悪化する。 Al_2O_3 成分の量の特に好ましい範囲は23~25%である。

【0026】 Li_2O 、 MgO および ZnO の三成分は β -石英固溶体結晶の構成要素となる重要な成分である。これらの3成分は上記 SiO_2 成分に対する P_2O_5 成分の限定された重量比と相まって、原ガラスの溶融性を向上させ、その清澄を容易にする効果を有するが、 Li_2O 成分は、その量が3%未満の場合には原ガラスの溶融性が悪化し、また所要量の微細な結晶が析出し難くなる。また5%を超えると上記効果が得られず、また結晶粒径が粗大となり、緻密な複合ガラスセラミックスを得難くなる。 Li_2O 成分の量の特に好ましい範囲は3.7~4.5%である。 MgO 成分は、その量が0.6%未満の場合には上記効果が得られず、原ガラスの溶融性が悪化する。また2%を超えると上記効果が得られず、所要の結晶相が析出し難くなる。 MgO 成分の量の特に好ましい範囲は0.7~1.4%である。 ZnO 成分は、その量が0.5%未満の場合には前記効果が得られず、原ガラスの溶融性が悪化する。また2%を超えると上記効果が得られず、原ガラスの耐失透性が悪化し、また所要の結晶相が析出し難くなる。 ZnO 成分の量の特に好ましい範囲は0.5~1.5%である。さらに前記効果を著しく向上させるためには、 $Li_2O+MgO+ZnO$ の3成分の合計量を4.6~6.5%の範囲にするのが好ましく、特に好ましい範囲は5.0~6.0%である。

【0027】 CaO および BaO の二成分は、マトリックスを形成するガラスセラミックス中において、基本的に結晶相以外のガラス相として残存する成分であり、熱処理により析出する結晶相と残存するガラス相との比率を微調整する成分として重要である。 CaO 成分は、その量が0.3%未満では上記効果が得られず、また4%を超えるとやはり上記効果が得られず、原ガラスの耐失透性が悪化する。 CaO 成分の量の特に好ましい範囲は0.5~2.5%である。 BaO 成分は、その量が0.5%未満では上記効果が得られず、また4%を超えると原ガラスの耐失透性および溶融性がともに悪化する。 BaO 成分の量の特に好ましい範囲は0.5~1.5%である。さらに上記効果を著しく向上させるためには、 $CaO+BaO$ の2成分の合計量を1~5%の範囲にするのが好ましく、特に好ましい範囲は1.5~2.5%である。

【0028】 TiO_2 および ZrO_2 成分は、いずれも結晶核形成剤として不可欠であるが、これらの量がそれ

ぞれ1%未満では所望の結晶を析出することができず、また、それぞれ4%を超えると原ガラスの耐失透性が悪化する。これら2成分の量の特に好ましい範囲は、 TiO_2 成分は1.5~3.0%であり、 ZrO_2 成分は1.0~2.5%である。またこれら TiO_2+ZrO_2 の2成分の合計量は2.5~5.0%の範囲にするのが好ましく、特に好ましい範囲は3.5~5.0%である。 As_2O_3 成分は、均質な原ガラスを得るため、原ガラス溶融の際の清澄剤として任意に添加し得るが、その量は2%以下で十分である。

【0029】なお、上記各成分の他に、本発明の複合ガラスセラミックスの所望の諸特性を損なわない範囲で、 PbO 、 SrO 、 B_2O_3 、 F_2 、 La_2O_3 、 Bi_2O_3 、 WO_3 、 Gd_2O_3 および SnO_2 成分の1種または2種以上を合計で2%まで、それぞれ添加することができる。

【0030】本発明の複合ガラスセラミックスは、上記組成を有し、結晶相として β -石英固溶体を含むガラスセラミックス40~95重量%と、炭化物を含むフィラー5~60重量%とを含むが、フィラーの量が60%を超えると焼結性が悪くなり、緻密な複合ガラスセラミックスを得ることができなくなる。また、その量が5%未満では、焼結熱処理する際に、フィラー中の炭化物が酸化されて分解するため、ガラスセラミックスとフィラーとの複合効果が得られず、熱膨張係数、熱伝導率および曲げ強度等、本発明の複合ガラスセラミックスの所望の諸特性が得難くなる。上記炭化物としては、公知の種々の炭化物を用いることができるが、 SiC および TiC の中から選ばれた1種または2種であることが、原料コスト等の点から好ましい。なお、 SiC は、 α 型および β 型のどちらの結晶系でも用いることができる。また、焼結を促進させるために、 Y_2O_3 、 Al_2O_3 、 ZrO_2 および MgO の中から選ばれた少なくとも1種の焼結助剤を任意に添加することができるが、焼結促進効果を得るためには、上記焼結助剤の1種または2種以上の合計量は、ガラスセラミックスと前記フィラーとの総重量、100重量%に対して3重量%までで充分である。

【0031】本発明の複合ガラスセラミックスを製造するにあたっては、母材粉末として、原ガラス粉末、ガラスセラミックス粉末または原ガラス粉末およびガラスセラミックス粉末からなる混合粉末を用いるが、上記原ガラス粉末は、例えば、上述した組成となるように、炭化物、炭酸塩、水酸化物、硝酸塩等のガラス原料を秤量、調合し、ルツボ等に入れ、約1400~1600℃で約7~9時間溶融、攪拌、清澄した後、溶融ガラスを鋳型等にキャストして徐冷するか、または、ロール急冷法、水中投入法等により急冷して得た原ガラスをボールミル、遊星ボールミル、ローラミル等の公知の粉碎装置を用い、湿式法または乾式法等の公知の粉碎方法により粉

砕して得ることができる。また、上記ガラスセラミックス粉末は、上述の方法により得られた原ガラス粉末を750〜800℃で熱処理して、結晶化することにより得ることができる。また、原ガラスを粉末にする前に、750〜800℃で熱処理して、結晶化することにより得たガラスセラミックスを上述した公知の粉碎装置および粉碎方法により粉碎することによっても得ることができる。また、上記原ガラス粉末およびガラスセラミックス粉末からなる混合粉末は、上述した方法により得られる原ガラス粉末とガラスセラミックス粉末とを混合して得ることができる。また、原ガラスを750〜800℃で熱処理して、アモルファス状態のガラス相と結晶相が共有する半結晶化状態にした後、上述した公知の粉碎装置および粉碎方法により粉碎することによっても得ることができる。

【0032】本発明の複合ガラスセラミックスは、上述した方法等により得られる、上記組成を有するアモルファス状態の原ガラス粉末および／または上記組成を有し、結晶相としてβ-石英固溶体を含むガラスセラミックス粉末からなる母材粉末40〜95重量%と、炭化物を含むフィラー5〜60重量%とを混合し、または、上記母材粉末およびフィラーに、必要に応じて任意に焼結助剤を添加、混合し、得られた混合物を、例えば、一軸加圧成形等により圧粉体とし、この圧粉体をアルミナ製の耐熱性を有する容器等に収容して、好ましくは、SiC、TiCのような非酸化物粉体で埋め、さらに好ましくは容器等を蓋等により密閉し、大気中または非酸化雰囲気中において、1350〜1500℃で焼結熱処理することにより得ることができる。

【0033】焼結熱処理温度が1350℃未満では、上記母材粉末が軟化しにくくなることにより、複合ガラスセラミックスのマトリックスを形成するガラスセラミックスと上記フィラーとの融着性が悪くなって、緻密な複合ガラスセラミックスが得難くなるうえ、β-石英固溶体以外の結晶が成長しやすくなり、熱膨張係数、機械的強度等の諸物性に悪影響を及ぼす。また、1500℃を超えると、複合ガラスセラミックス中に気孔（ポア）が生じやすくなることに加えて、β-石英固溶体からβ-スポジュメン固溶体への相転移を生じ、β-石英固溶体結晶相が得難くなる。

【0034】また、上記母材粉末中における5μm以下の微粉末の含有量が20体積%以上であると、焼結熱処理の際、上記微粉末が早期昇温段階で融解することにより、フィラー中の炭化物、特にTiCが分解して、多量のCOxが発生し、焼結体に多くのポアやクラックが生じることがあるので、上記微粉末の含有量は、20体積%未満であることが好ましい。また、上記母材粉末の平均粒径が50μmを超え、かつ、その最大粒径が200μmを超えると焼結熱処理に要する温度が高くなるうえ、得られる複合ガラスセラミックスの均質性、緻密性

も悪化しやすいので、上記母材粉末の平均粒径は、50μm以下であり、かつ、その最大粒径が200μm以下であることが望ましく、特に緻密な複合ガラスセラミックスを得るには、平均粒径が10〜15μmの範囲内であり、かつ、なるべく粒度分布がシャープであることが望ましい。

【0035】また、炭化物を含むフィラーの平均径は、上記母材粉末の平均粒径よりも小さく、特に、1〜10μmであることが望ましいフィラーの平均径が10μmよりも大きくなると、母材粉末とフィラーとの混合物の焼結性が悪くなるので好ましくなく、また、フィラーの平均径が1μm未満になると、難焼結性である炭化物の比表面積が増大するため、焼結熱処理が困難になり、複合ガラスセラミックスの緻密性が劣化する。なお、SiC、TiC等のフィラーは、粒状、円板状、笠状、アスペクト比が約10〜250のウイスカー形状等のものがあるが、ここで、上記フィラーの平均径は、粒状の場合、粒の直径の平均、円板状および笠状の場合、外径の平均、ウイスカー状の場合、端面の直径を示す。

【0036】また、母材粉末とフィラーとの混合物、または、上記母材粉末および上記フィラーに加えて、必要に応じて任意に焼結助剤を添加、混合した混合物を、焼結熱処理温度まで加熱、昇温する際の昇温速度は、100℃/hr（時間）以上であることが好ましく、120〜800℃/hrの範囲内であることが特に好ましい。昇温速度が100℃/hr未満の場合、ガラス相およびガラスセラミックス相が昇温中の早期段階で融解して、炭化物、特にTiCの分解をもたらす、複合ガラスセラミックスが多孔質となり、クラックが発生することがある。また、昇温速度が800℃/hrを超えると、昇温中に、所望形状の成形した混合物中にひずみが生じて割れたり、また、母材粉末が急激に軟化し、成形した混合物が変形したりするので好ましくない。

【0037】以上、述べたとおり本発明の複合ガラスセラミックスは、母材粉末と、フィラーとを混合し、得られた混合物を焼結熱処理することにより得られるが、さらに、上記混合物に、ポリビニルアルコール、ステアリン酸、ポリエチレングリコール等、公知の有機物を、成形時のバインダーとして添加、混合することもできる。特に、上記混合物を所望形状に加圧成形した後に焼結熱処理する場合や、寸法の大きな上記混合物を焼結熱処理する場合には、有機バインダーを混合することが望ましく、例えば、上記母材粉末およびフィラーの総重量、100重量%に対し、1〜20重量%程度の濃度のポリビニルアルコール等、有機バインダー水溶液5〜15重量%を加えることができる。

【0038】

【実施例】次に本発明の複合ガラスセラミックスの実施例について説明する。表1および表2に示す実施例N

11

o. 1~No. 3, No. 5~No. 8および比較例No. Aでは、重量%で、SiO₂ 55.0%、P₂O₅ 8.0%、Al₂O₃ 24.0%、Li₂O 4.0%、MgO 1.0%、ZnO 0.5%、CaO 1.0%、BaO 1.0%、TiO₂ 2.5%、ZrO₂ 2.0%、As₂O₃ 1.0%の組成となるように、酸化物、炭酸塩、水酸化物、硝酸塩等のガラス原料を秤量、調合し、白金ルツボ等に入れ、1500℃で8時間溶融、攪拌、清澄した後、溶融ガラスを水中へキャストして急冷して得た原ガラスをアルミナ製のスタンプミルで粉砕し、得られた粗砕粉末をアルミナ製の遊星ボールミルで粉砕した後、さらにアルミナ製のローラミルで粉砕し、粒径が5μm以下の微粉末の含有量が20体積%以上であり、平均粒径が12~13μmで、最大粒径が120μm以下の原ガラス粉末を得た。さらに、原ガラス粉末をサイクロンで分粒し、微粉末を除外して、原ガラス粉末中の粒径が5μm以下の微粉末の含有量を20体積%未満とした。

【0039】また、表1および表2に示す実施例No. 4~No. 8および比較例No. Bでは、上記組成と同一の組成であり、上記方法と同じ方法で得られた溶融ガラスを鋳型にキャストして成形し、得られたガラス成形体を、680℃で5時間保温して核形成し、ついで、800℃で5時間保温して結晶化し、徐冷して得られたガラスセラミックスを上記方法と同じ方法で、平均粒径が12~13μm、最大粒径が120μm以下、粒径が5μm以下の微粉末の含有量が20体積%未満のガラスセラミックス粉末とした。なお、ここで、粒径が5μm以下の微粉末の含有量については、0.5%ヘキサメタリン酸ナトリウム溶液を分散媒として、レーザー光散乱・回折式粒度分布測定装置LS100Q（コールター株式会社製）を用いて、上記原ガラス粉末およびガラスセラミックス粉末の体積基準の粒度分布を測定し、粒径が5μm以下の微粉末の体積%が20%未満であることを確認した。

【0040】以上のようにして得られた原ガラス粉末および/またはガラスセラミックス粉末からなる母材粉末と、平均径が1~10μmのフィラーとを、表1および表2に示した割合となるように秤量し、さらに、母材粉末およびフィラーの総重量、100%に対して、焼結助剤を表1に示す割合で添加し、アルミナ製のボールミルに入れて混合し、混合物を得た。本発明において、以上述べた粉砕および混合工程では、湿式および乾式のいずれの方法も採用できるが、本実施例では、乾式法により粉砕、混合を行った。なお、表1中の比較例No. Bは、ガラスセラミックス粉末のみで、フィラーを添加しなかった。

【0041】ついで、得られた混合物100重量%（比較例No. Bについては、ガラスセラミックス粉末100重量%）に対して、濃度2重量%のポリビニルアルコ

12

ール水溶液10重量%をバインダーとして加え、十分馴染ませ濡れ性を高めた後、金型に入れて一軸加圧成形し圧粉体を得た。つぎに、この圧粉体をアルミナ製容器に入れ、SiC粉末で圧粉体を埋め、さらに容器に蓋をして密閉状態にし、この密閉容器を温度分布のよい電気炉に入れて加熱し、表3に示すように、室温から各焼結熱処理温度まで一定の昇温速度で、昇温し、各焼結熱処理温度で所定時間、保温し、焼結熱処理した後、-200℃/hrの速度で室温まで降温して、実施例No. 1~No. 8および比較例No. Aの複合ガラスセラミックスならびに比較例No. Bのガラスセラミックスを作製した。

【0042】以上のようにして作製した表1および表2の各実施例および比較例の、温度範囲50~600℃における熱膨張係数(α)、ヤング率(GPa)、曲げ強度(MPa)、熱伝導率(W/mK)、耐熱衝撃性(℃)、比重、電気抵抗値(Ωcm)および主結晶相を表4および表5に示す。なお、ここで、上記曲げ強度は常温にて4点荷重方式によって測定した値である。また、上記主結晶相は、表1および表2の各試料をX線回折法により分析して、同定した結果である。

【0043】

【表1】

		(重量%)				
		実施例				
母材粉末		No.	1	2	3	4
	原ガラス粉末		60	50	70	30
	ガラスセラミックス粉末					40
フィラー	SiC	粒状	40	25		30
		板状				25
		ウイスカー			30	5
	TiC	粒状		25		30
焼結助剤	Y ₂ O ₃		1	2		1
	Al ₂ O ₃					1
	MgO				1	0.5

【0044】

【表2】

		(重量%)				
		実施例				
母材粉末		No.	6	7	8	比較例
	原ガラス粉末		50	10	20	50
	ガラスセラミックス粉末		30	40	20	100
フィラー	SiC	粒状			10	
		板状			10	
		ウイスカー			10	
	TiC	粒状	5	60	10	
		板状			10	
		ウイスカー	15		10	
焼結助剤	Al ₂ O ₃	粒状				60
	Y ₂ O ₃		0.5	1.5		
	ZrO ₂		0.5			
	MgO			0.5		

【0045】

【表3】

No.	昇温速度 (°C/hr)	焼結熱処理温度 (°C)	焼結熱処理時間 (hr)
1	150	1400	5
2	300	1370	45
3	180	1480	3
4	250	1450	6
5	150	1420	5
6	250	1500	3
7	350	1350	3
8	800	1350	1
A	200	1350	5
B	200	1000	2

*【0046】

【表4】

*

No.	実施例				
	1	2	3	4	5
熱膨張係数 ($\times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$)	35	38	25	42	14
ヤング率 (GPa)	150	188	138	185	160
曲げ強度 (MPa)	162	196	260	170	178
熱伝導率 (W/mK)	11.6	9.4	4.4	6.8	6.6
耐熱衝撃性 (°C)	1100	800	1100	1000	1100
比重	2.68	2.85	2.23	3.05	2.45
電気抵抗値 (Ωcm)	8.5×10^3	3.6×10^4	5.2×10^8	5.5×10^8	6.7×10^3
主結晶相	SiC, β -石英 固溶体	SiC, TiC, β -石英 固溶体	SiC, β -石英 固溶体	SiC, TiC, β -石英 固溶体	SiC, β -石英 固溶体

【0047】

【表5】

No.	実施例			比較例
	6	7	8	B
熱膨張係数 ($\times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$)	5	48	40	2
ヤング率 (GPa)	122	185	177	85
曲げ強度 (MPa)	152	215	175	135
熱伝導率 (W/mK)	2.8	10.3	3.8	1.7
耐熱衝撃性 (°C)	900	1100	1000	600
比重	2.70	3.15	2.65	2.60
電気抵抗値 (Ωcm)	2.0×10^4	1.6×10^1	9.2×10^4	4.2×10^3
主結晶相	TiC, β -石英 固溶体	TiC, β -石英 固溶体	SiC, TiC, β -石英 固溶体	β -石英 固溶体

【0048】表4および表5に示すとおり、本発明の実施例の複合ガラスセラミックスは、60～300°Cの温度範囲における熱膨張係数(α)が5～48 $\times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ の範囲であり、熱膨張係数(α)を広い範囲で選択することができ、実施例No. 6が示すように極めて低い熱膨張係数や、実施例No. 1が示すように、シリコン単結晶と同等の熱膨張係数を選択することができる。また、本発明の実施例の複合ガラスセラミックスは、ヤング率(GPa)が122～195、曲げ強度(MPa)が152～260であり、ガラスセラミックスである比較例No. Bと比べて機械的強度が優れており、熱伝導率(W/mK)が2.8～11.6であり、比較例※50

※No. Bより高い熱伝導率を有し、耐熱衝撃性も優れている。また、 $1.6 \times 10^1 \sim 8.5 \times 10^{13}$ の範囲の電気抵抗値(Ωcm)を有しており、半導体から絶縁体の範疇に属する広い数値範囲の電気抵抗値を選択できることが分かる。また、表1および表2の実施例No. 1～No. 8および比較例No. Bの各試料を平面研磨し、電子顕微鏡で研磨面を観察したところ、いずれの実施例も、ポアの直径は大きくても10 μm 程度であり、大半は、1～5 μm であり、ポアの数も少なく、特に、実施例No. 1、2、4および7の試料は、ガラスセラミックス単体である比較例No. Bと同様に、ポアがほとんど見られなかった。一方、比較例No. Aの試料は、ポアやクラックが大量に発生し、焼結体を得ることができず、上述した諸物性値の測定およびポアの評価を行うことができなかった。

【0049】

【発明の効果】以上述べたとおり、本発明の複合ガラスセラミックスは、TiO₂およびZrO₂を核形成剤とする限定された組成範囲のSiO₂-P₂O₅-Al₂O₃-Li₂O系の組成を有し、結晶相として β -石英固溶体を含有するガラスセラミックスと、炭化物を含有するフィラーとを含有する複合ガラスセラミックスであるから、結晶相として β -石英固溶体を含有する従来の複合ガラスセラミックスよりも一段と高い広い数値範囲で熱膨張係数および熱伝導率を調整可能であり、特に低い熱膨張係数および高い熱伝導率を選択することができ、耐熱衝撃性に優れ、比重が小さく、電氣的に半導体

ないし絶縁体の範疇に属し、機械的強度が高く、各種基板等の電子産業用材料、各種高温構造部材、セッター、熱応力緩和材や各種セラミックス容器等の各種工業用材料として広範囲な用途に使用できる。また、本発明の複合ガラスセラミックスは、従来の複合ガラスセラミックスが灰色ないしは黒色であり、レーザー光を吸収するため、レーザー光による微細加工に適している。さらに、半導体の範疇に属する電気抵抗値を有する本発明の複合ガラスセラミックスは、プラズマ放電加工にも好適であり、加工性に優れている。また、本発明の複合ガラスセラミックスの製造方法は、上記組成を有する原ガラス粉末および／または上記組成を有し、結晶相として β

－石英固溶体を含有するガラスセラミックス粉末からなる母材粉末と、炭化物を含有するフィラーとを混合し、得られた混合物を1350～1500℃で焼結熱処理する方法であるから、炭化物を含有する複合ガラスセラミックスの従来の製造方法と比べて、焼結熱処理温度が一段と低く、さらに大気中で、常圧でも焼結熱処理できるため、製造コストを大幅に下げることができる。また、結晶相として β －石英固溶体を含有する複合ガラスセラミックスの従来の製造方法と比べて、焼結熱処理温度が高いため、本発明の製造方法により得られる複合ガラスセラミックスは、約900～1100℃の高温域でも使用することができる。